

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002 年 8 月 15 日 (15.08.2002)

PCT

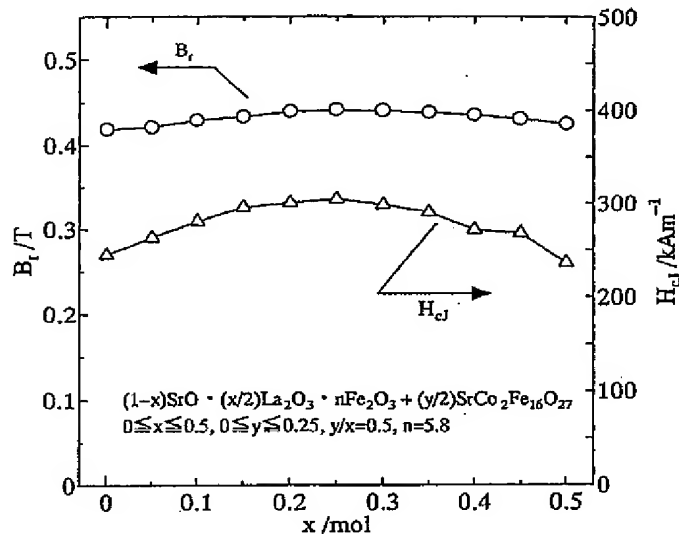
(10) 国際公開番号
WO 02/063641 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01F 1/11, C01G 49/00, C04B 35/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00995
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 6 日 (06.02.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-030364 2001 年 2 月 7 日 (07.02.2001) JP
特願2001-243821 2001 年 8 月 10 日 (10.08.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友特殊金属株式会社 (SUMITOMO SPECIAL METALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0041 大阪府 大阪市 中央区 北浜四丁目 7 番 1 9 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾田 悦志 (ODA, Etsushi) [JP/JP]; 〒618-0011 大阪府 三島郡 島本町 広瀬 5-2-5-101 Osaka (JP). 細川 誠一 (HOSOKAWA, Seichi) [JP/JP]; 〒665-0051 兵庫県 宝塚市 高司 3-3-20-105 Hyogo (JP). 豊田 幸夫 (TOYOTA, Sachio) [JP/JP]; 〒840-0853 佐賀県 佐賀市 長瀬町 7-2-4 Saga (JP).
- (74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA, Seiji); 〒540-0038 大阪府 大阪市 中央区 内淡路町一丁目 3 番 6 号 片岡ビル 2 階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: PERMANENT MAGNET AND METHOD FOR PREPARATION THEREOF

(54) 発明の名称: 永久磁石、およびその製造方法



(57) Abstract: A method for preparing a ferrite magnet, wherein a ferrite having a hexagonal W type magneto-plumbite structure is added to a ferrite which has a hexagonal M type magneto-plumbite structure and in which a part of Sr, Ba, Pb or Ca has been substituted with La and optionally at least one element selected from among rare earth elements including Y and Bi during pulverization to a fine powder; and a ferrite magnet prepared by using the method. The above method which comprises the addition of a ferrite having a hexagonal W type magneto-plumbite structure to a ferrite having a hexagonal M type magneto-plumbite structure during the pulverization allows the preparation of a ferrite magnet having improved magnetic characteristics with the addition of a reduced amount of an element such as Co, Ni, Mn or Zn.

[続葉有]

WO 02/063641 A1



(57) 要約:

S r、B a、P b、またはC aの一部を、Yを含む希土類元素とB iから選択された少なくとも1種でかつ、必ずし aを含む元素で置換した、六方晶のM型アグナトアライメント構造を有するフェライトに対し、微粉砕時に六方晶のW型アグナトアライメント構造を有するフェライトを添加したフェライト磁石である。それぞれ、すでに六方晶のM型アグナトアライメント構造を有するフェライトに対して、微粉砕時に添加することで、少ないCo、Ni、Mn、Znなどの元素の添加量で、磁気特性の向上を図ることができる。

明 細 書

永久磁石、およびその製造方法

技 術 分 野

- 5 本発明は、フェライト磁石粉末、および該磁石粉末を用いた磁石、
ならびにそれらの製造方法に関する。

背 景 技 術

- 10 フェライトは二価の陽イオン金属の酸化物と三価の鉄とが作る化
合物の総称であり、フェライト磁石は各種回転機やスピーカーなど
の種々の用途に使用されている。フェライト磁石の材料としては、
六方晶のマグネトプランバイト構造を持つSrフェライト ($\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$) やBaフェライト ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) が広く用いら
れている。これらのフェライトは、酸化鉄とストロンチウム (Sr)
15 またはバリウム (Ba) 等の炭酸塩を原料とし、粉末冶金法によっ
て比較的安価に製造される。

- 20 マグネトプランバイト構造 (M型) フェライトの基本組成は、通
常、 $\text{AO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ の化学式で表現される。元素Aは二価陽イ
オンとなる金属であり、Sr、Ba、Pb、Caその他から選択さ
れる。

これまで、BaフェライトにおけるFeの一部をTiやZnで置
換することによって、磁化が向上することが報告されている (Jou
rnal of the Magnetism Society of Japan vol.21, No.2 (199
7) 69-72)。

さらに、BaフェライトにおけるBaの一部をLaなどの希土類元素で置換し、Feの一部をCoやZnで置換することによって、保磁力や磁化が向上することが知られている (Journal of Magnetism and Magnetic Materials vol.31-34,1983) 793-794, Bull. Acad. Sci. USSR (Transl.) phys. Sec. vol.25 (1961) 1405-1408)。

一方、Srフェライトにおいては、Srの一部をLaで置換することによって、保磁力、および磁化が向上することが報告されている (IEEE Transaction on Magnetics, VOL.26, NO.3, (1991) 1144-1148)。

また、Srの一部をLaで置換し、Feの一部をCo、Znで置換することによって、保磁力、および磁化が向上することが報告されている (国際出願番号PCT/JP98/00764、国際公開番号WO98/38654)。

また、BaフェライトやSrフェライトなどの六方晶フェライトにおいて、Sr、Ba、Ca、Co、希土類元素 (Yを含む)、B、およびFeを含む六方晶フェライトの主相を有する磁石を製造するにあたり、前記構成元素の一部または全部を、少なくともSr、BaまたはCaを含む六方晶フェライトを主相とする粒子に添加した後、本焼成を行うことが報告されている (国際出願番号PCT/JP98/04243、国際公開番号WO99/16087)。この方法によれば、少なくとも2つのキュリー温度を有する磁石を作製することができる、磁化や保磁力、保磁力の温度特性などが向上すると報告されている。

SrフェライトやBaフェライトにおいては、SrまたはBaの一部をLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gdで置換し、Fe

の一部をCo、Mn、Vで置換することによって、磁気特性、特にB-Hカーブの角形性に優れ、かつ廉価な高性能フェライト磁石が報告されている（特開平11-307331）。

また、M型マグネトプランバイト構造を有するフェライトとスピネル型構造を有するフェライトを共存させることにより、保磁力や磁化の温度特性が優れ、高温域において磁化の低下が少なく、低温域においても保磁力の低下が少ないフェライト磁石が報告されている（特開平11-224812）。

しかし、これらのフェライト磁石においても、磁気特性の改善と低い製造コストの両方を達成することは不十分である。すなわち、Feの一部をTi、Znで置換したフェライトの場合、磁化が若干向上することが報告されているが、保磁力が顕著に減少してしまうという問題があった。また、Srの一部をLaで置換したフェライトの場合、保磁力、磁化などが若干向上することが報告されているが、特性的には不十分である。BaまたはSrの一部をLaで、Feの一部をCo、Znで置換したフェライトの場合、保磁力、磁化などが向上することが報告されているが、Laなどの希土類元素原料やCo原料は高価であるため、これらを多量に使用すると原料コストが増加するという問題があり、製造コストが希土類磁石などと比較して相対的に低いというフェライト磁石本来の特徴を失いかなかった。また、SrまたはBaの一部をLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gdで置換し、Feの一部をCo、Mn、Vで置換したフェライトの場合は、角形性は向上するが、磁化が低下してしまう。

一方、特開平11-224812で開示されているM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトとスピネル型構造を有するフ

エライトが共存したフエライトでは、実施例 1 から 3 に開示されて

いるフエライトの場合は、それぞれ磁気特性やその温度特性が改善

されているが、La および元素 M (M : Mg、Mn、Cu、Fe、

Co、Ni、Li + Fe) の添加量が多くなっている。また、実施

例 4 では Sr_{0.8}La_{0.2}Fe_{11.8}Co_{0.2}O₁₉ の組成のフエラ

イトを窒素と酸素の混合ガス中で酸素分圧を変えて焼成すること

で、焼成時の雰囲気も還元性雰囲気になくても M 型マグネ

トラニバイト構造を有するフエライトとスピネル型構造を有するフ

エライトが共存したフエライトが開示されているが、こ

の場合は良好な磁気特性が得られていない。実施例 5 では、M 型マ

グネトラニバイト構造を有するフエライトである SrFe₁₂O₁₉

とスピネル型構造を有するフエライトである CoFe₂O₄ を別々

に作製して粉碎時に両者を混合し、通常の方法で焼結体を作製する

という、本発明と類似したフエライト磁石が開示されているが、こ

の場合磁化の温度係数が改善されているものの、磁化および保磁力

自体は CoFe₂O₄ の添加により著しく低下している。

本発明はかかる諸点に鑑みてなされたものであり、その主な目的

は、低い製造コストで磁気特性の改善を図ることができるフエライ

ト磁石、およびその製造方法を提供することにある。

発明の開示

このような目的は下記 (1) ~ (25) のいずれかの構成により

達成される。

(1) 六方晶の M 型マグネトラニバイト構造を有するフエラ

イトを主相とする酸化物磁性材料であって、

Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素から構成されるA、

Yを含む希土類元素およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素であるR、

5 Fe、

を含有し、

A、R、およびFeの各々の構成比率が、

$$\text{式1} \quad (1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$$

で表される式1において

10 $0.05 \leq x \leq 0.3$

$5.0 \leq n \leq 6.5$

である酸化物磁性材料に、

六方晶のW型マグネトプランバイト型構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、MをCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素としたとき、

$$\text{式2} \quad AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3 \quad (AM_2Fe_{16}O_{27})$$

で表される酸化物磁性材料を0.6重量%以上20.8重量%以下添加した酸化物磁性材料。

(2) (1)に記載の酸化物磁性材料を含むフェライト磁石粉末。

(3) SrCO₃、BaCO₃、PbO、およびCaCO₃なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Yを含む希土類元素およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物で必ずLa₂O₃を含む酸化物の原料粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を 1100°C 以上 1450°C 以下の温度で仮焼し、それによって、 $(1-x)\text{AO} \cdot (x/2)\text{R}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq n \leq 6$ 、5)の組成式で表され、M型マグネトロンプライト構造を有するフエライトの仮焼体を形成する工程と、

SrCO₃、BaCO₃、PbO、およびCaCO₃なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、 Fe_2O_3 の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を 1100°C 以上 1450°C 以下の温度で仮焼し、それによって、 $\text{AO} \cdot 2\text{MO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、W型マグネトロンプライト構造を有するフエライトの仮焼体を形成する工程と、

前記M型マグネトロンプライト構造を有するフエライトの仮焼体に前記W型マグネトロンプライト構造を有するフエライトの仮焼体を 0.6 重量%以上 20.8 重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程と

を包含するフエライト仮焼体の製造方法。

(4) Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の塩化物、Yを含む希土類元素およびBi

からなる群から選択された少なくとも1種の元素Rの塩化物で必ず
L aの塩化物を含む塩化物、およびF eの塩化物が溶解したpH<
6の混合溶液を用意する工程と、

5 前記混合溶液を800℃以上1400℃以下の加熱雰囲気中に噴
霧することによって仮焼し、それによって、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCa
からなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希
土類元素およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元
素で、必ずL aを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $5.0 \leq n \leq$
10 6.5)の組成式で表され、M型マグネトプランバイト構造を有す
るフェライトの仮焼体を形成する工程と、

SrCO₃、BaCO₃、PbO、およびCaCO₃なる群から選
択された少なくとも1種の原料粉末と、Co、Ni、Mn、および
Znからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料
15 粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製され
た原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼
し、それによって、 $AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ (AはSr、Ba、
Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、
20 MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少な
くとも1種の元素)の組成式で表され、W型マグネトプランバイト
構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

前記M型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に
前記W型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を
25 0.6重量%以上20.8重量%以下添加することによって作製さ
れた仮焼体混合粉末を用意する工程と

- を包含するフエライト仮焼体の製造方法。
- (5) (3) または (4) に記載のフエライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体を粉碎し、空気透過法で測定した平均粒度が $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内にあるフエライト粉砕粉末を形成する工程と、
- 前記フエライト粉砕粉末を 900°C 以上 1450°C 以下の温度で再度仮焼する工程とを包含するフエライト仮焼体の製造方法。
- (6) 前記元素Mの酸化物の一部または全部に置き換えて、元素Mの水酸化物を用いる(3)から(5)のいずれかに記載のフエライト仮焼体の製造方法。
- 10 ライト仮焼体の製造方法。
- (7) 前記原料混合粉末に、元素Aまたは元素Rの硫酸塩を添加することであることを特徴とする、(3)、(5)、または(6)のいずれかに記載のフエライト仮焼体の製造方法。
- 15 (8) 前記混合溶液に、元素Aまたは元素Rの硫酸塩を添加することであることを特徴とする、(4)から(6)のいずれかに記載のフエライト仮焼体の製造方法。
- 20 (9) 前記原料混合粉末を用意する工程、前記混合溶液を用意する工程、および前記フエライト仮焼体を粉碎する工程のうちの少なくともひとつの工程において、 B_2O_3 および/または H_3BO_3 を添加することであることを特徴とする(3)から(8)のいずれかに記載のフエライト仮焼体の製造方法。
- (10) (3) から (9) のいずれかに記載のフエライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体を粉碎し、空気透過法で測定した平均粒度を $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内にする磁石粉末の製造方法。
- 25

(11) (3) から (9) のいずれかに記載のフェライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体に、 CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、および Al_2O_3 (CaO : 0.3重量%以上1.5重量%以下、 SiO_2 : 0.2重量%以上1.0重量%以下、 Cr_2O_3 : 0重量%以上5.0重量%以下、 Al_2O_3 : 0重量%以上5.0重量%以下) を添加した仮焼体混合粉末を用意する工程と、

前記仮焼体混合粉末を粉砕し、空気透過法で測定した平均粒度を $0.2\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下の範囲内のフェライト粉砕粉末を形成する工程と、

を包含する磁石粉末の製造方法。

(12) (2) に記載のフェライト磁石粉末を含む磁気記録媒体。

(13) (10) または (11) に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末を含む磁気記録媒体。

(14) (2) に記載のフェライト磁石粉末を含むボンド磁石。

(15) (10) または (11) に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末から作製されたボンド磁石。

(16) (2) に記載のフェライト磁石粉末を含む焼結磁石。

(17) (10) または (11) に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末から作製された焼結磁石。

(18) (10) または (11) に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末に対して熱処理を施す工程と、

前記熱処理が施された磁石粉末からボンド磁石を作製する工程と、を包含する磁石の製造方法。

(19) 前記熱処理を 700°C 以上 1100°C 以下の温度で実行する (18) に記載の磁石の製造方法。

(20) (2) に記載のフエライト磁石粉末から形成された焼結磁石であって、 CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、および Al_2O_3 を含み、それぞれの添加量が、

CaO : 0.3重量%以上1.5重量%以下、
 SiO_2 : 0.2重量%以上1.0重量%以下、
 Cr_2O_3 : 0重量%以上5.0重量%以下、
 Al_2O_3 : 0重量%以上5.0重量%以下

である焼結磁石。

(21) (10) または (11) に記載の磁石粉末の製造方法
 によって作製された磁石粉末を用意する工程と、

前記磁石粉末を、濃縮、混練、磁場中成形または無磁場中成形、
 焼結する工程と

を包含する焼結磁石の製造方法。

(22) (10) または (11) に記載の磁石粉末の製造方法
 によって作製された磁石粉末を用意する工程と、

前記磁石粉末を、濃縮、混練、乾燥、解砕、磁場中成形または無
 磁場中成形、焼結する工程と

を包含する焼結磁石の製造方法。

(23) 粉砕時あるいは混練時に分散剤を固形分比率で0.2
 重量%以上2.0重量%以下添加する (21) または (22) に記
 載の焼結磁石の製造方法。

(24) (14) から (17)、または (20) のいずれかに
 記載の磁石を備えた回転機。

(25) (1) に記載の酸化物磁性材料を含む薄膜磁性層を有
 する磁気記録媒体。

図面の簡単な説明

図1は、 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + (y/2)\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ で表される本発明による焼結磁石 ($0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.25$ 、 $y/x = 0.5$ 、 $n = 5.8$) について、組成比 x と残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} との関係を示すグラフである。

図2は、 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + (y/2)\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ で表される本発明による焼結磁石 ($x = 0.2$ 、 $0 \leq y \leq 0.22$ 、 $0 \leq y/x \leq 1.1$ 、 $n = 5.8$) について、組成比 y/x と残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} との関係を示すグラフである。

図3は、 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + (y/2)\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ で表される本発明による焼結磁石 ($x = 0.2$ 、 $y = 0.1$ 、 $y/x = 0.5$ 、 $4.6 \leq n \leq 7.0$) について、組成比 n と残留磁束密度 B_r および保磁力 H_{cJ} との関係を示すグラフである。

図4は、 $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + (y/2)\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ で表される本発明によるフェライト磁石粉末 ($x = 0.2$ 、 $y = 0.1$ 、 $y/x = 0.5$ 、 $n = 5.8$) について、熱処理温度と残留磁束密度 B_r 、および保磁力 H_{cJ} との関係を示すグラフである。

図5は、Co原料に $\text{Co}(\text{OH})_3$ を用いて作製した $(1-x)\text{SrO} \cdot (x/2)\text{La}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3 + (y/2)\text{SrCo}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ で表される本発明による焼結磁石 ($x = 0.2$ 、 $y = 0.1$ 、 $y/x = 0.5$ 、 $4.6 \leq n \leq 7.0$) について、組成比 n と残留磁束密度 B_r 、および保磁力 H_{cJ} との関係を示すグラフで

ある。

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しながら、本発明の実施形態を説明する。

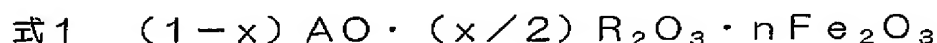
- 5 本発明では、六方晶のM型ワグネル構造フライット ($AO \cdot 6Fe_2O_3$: AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素) において、元素Aの一部を元素R (RはYを含む希土類元素およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素) で置換したものに、六方晶のW型ワグネル構造フライット ($AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$) を添加する。ここで、元素MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素である。
- 10 従来、Feの一部をCoやZn等の2価イオンで置換したり、BaまたはSr等の一部をLa等の3価イオンで置換する場合は、
 15 各々の置換を個別に行うこともできるが、電荷補償の観点から、Feの一部の置換、およびBaまたはSr等の一部の置換を同時に行うことが望ましく、かつ両置換元素による置換は、電荷補償がなされるためには、一定の割合で行われることが望ましいと考えられていた。
- 20 本発明者は、この技術常識に束縛されることなく、まず電荷補償が完全になされないような状態、すなわち、元素Aの一部の元素Rでの置換のみを行って、オルソフライット ($RFeO_3$) やヘキサイト ($a-RFe_2O_3$) などの異相が生成しない六方晶のM型ワグネル構造フライットを作製し、これに元素Mを含む六
- 25

方晶のW型マグネトプランバイトフェライトを添加することによって、従来の電荷補償を行っている場合と同様の効果が得られ、かつ元素Mの添加量も、従来の電荷補償がなされるために必要であった添加量よりも、大幅に少なくできることを見出し、本発明を想到するに至った。

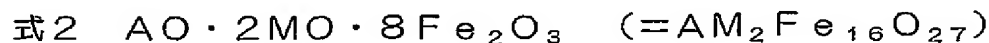
なお、電荷補償の概念とは別に、各置換元素の割合によっては磁気特性の悪化を招く場合があるので、各置換元素を最適な割合で添加する必要がある。本発明では、最適な添加割合になるように、所定量の各置換元素を添加し、製造方法、組成、添加物などを最適化することによって、磁気特性の向上に成功した。

また、本発明の特徴として、従来の元素Aの一部の元素Rでの置換とFeの一部の元素Mでの置換を同時に行った場合や、両置換を行わなかった場合と比べて、元素Aの一部の元素Rでの置換のみを行った本発明の酸化物磁性材料では、フェライト仮焼体の結晶粒径が小さくなる。例えば、1300℃で仮焼を行った場合に、従来の方法ではフェライト仮焼体の平均結晶粒径が10μm以上になるのに対して、本発明では数μmになる。結晶粒径が成長しすぎないことで、後の粉砕工程において粉砕に多大な時間を要することになるなどの不都合を回避できる。また、フェライト磁石粉末として用いる場合にも、ほとんど、または全く粉砕を行う必要がないようにフェライト仮焼体の結晶粒径をコントロールすることも可能となる。

本発明の酸化物磁性材料は、



で表される実質的にM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトに、



で表されるW型マグネトロンプライム構造を有するフレイトを添
加して得られるフレイトである。その存在形態は、仮焼体、磁石
粉末、ボンド磁石、焼結磁石、磁気記録媒体などの種々の態様を取
り得る。

5 元素Aとして、Ba、Pb、またはCaを選択した場合に比べ、
Srを選択した場合の方が磁気特性の改善が顕著である。このため、
元素AとしてはSrを必須成分として選択することが望ましい。た
だし、用途によっては、低コストという観点からBaなどを選択す
る方が有利である。

10 元素Rとしては、Laを選択した場合が最も磁気特性の改善が顕
著である。このため、元素RとしてはLaのみを選択することが望
ましい。ただし、用途によっては、低コストという観点から、La
を必須として、Yを含む希土類元素とBiなども選択する方が有利
である。

15 元素Mは、上述したように、Co、Ni、Mn、およびZnから
なる群から選択された少なくとも1種の元素である。元素Mとして
Znを選択した場合は飽和磁化が向上し、Co、Ni、およびMn
を選択した場合は異方性磁界が向上する。特にCoを選択した場合
は、異方性磁界の向上が顕著になる。異方性磁界は保磁力の理論的
20 上限値を示すものであるため、異方性磁界を向上させることは、保
磁力の増加にとって重要である。

上記式1において、 x および n はモル比を表し、 $0.05 \leq x \leq$
0.3、5.0 $\leq n \leq 6$. 5の関係式が満足される。 x の好ましい
範囲は、0.05 $\leq x \leq 0.3$ 、であり、さらに好ましい範囲は、
25 0.05 $\leq x \leq 0.25$ である。一方、 n の好ましい範囲は、5.
5 $\leq n \leq 6$. 5であり、さらに好ましい範囲は、5.8 $\leq n \leq 6$.

3である。

上記式1において、 x が上記範囲よりも小さすぎると、元素Rによる元素Aの置換量が小さくなり、磁気特性の向上が小さくなる。逆に、 x が上記範囲よりも大きすぎると、磁気特性が劣化するうえ、コストが上昇してしまう。また、上記式1で表されるフェライトを生成する段階でオルソフェライトやヘマタイトなどの異相が生成し、後の2度目の仮焼、および／または焼結による熱処理に粒成長を引き起こすなどして、磁気特性が悪化する。

一方、 n が小さすぎると元素Aを含む非磁性相が増加し、逆に n が大きすぎると、ヘマタイトなどが増加するため、磁気特性が劣化してしまう。

上記式1で表されるM型マグネトプランバイト構造を有するフェライトに添加する、上記式2で表されるW型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの量は、0.6重量%以上20.8重量%以下である。W型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの好ましい添加量は、0.6重量%以上15.7重量%以下であり、さらに好ましい添加量は、1.0重量%以上13.5重量%以下である。

W型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの添加量が少なすぎると、添加の効果も小さいため、磁気特性の向上が小さくなる。また、逆に添加量が大きすぎると、磁気特性が劣化するうえ、コストが上昇してしまう。

更に、上記式1で表されるM型マグネトプランバイト構造を有するフェライト1モルに対するW型マグネトプランバイト構造を有するフェライト中の元素M換算添加モル量を y とした場合、 y/x が小さすぎると、添加の効果も小さいため、磁気特性の向上が小さく

なる。逆に y/x が大きすぎると、磁気特性が劣化するうえ、コエ
 トが上昇してしまう。故に y/x は、 $0.2 \leq y/x \leq 1.0$ を満
 足することが好ましく、 $0.3 \leq y/x \leq 0.8$ を満足することが
 更に好ましい。

5 次に、本発明による磁石粉末の製造方法の一例を説明する。

まず、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 PbO 、または CaCO_3 の粉末
 と Fe_2O_3 の粉末とを (1-0.05) : 5.0 から (1-0.
 3) : 6.5 の範囲のモル比で混合する。このとき、 γ を含む希土
 類元素の酸化物および Bi_2O_3 からなる群から選択された少なく
 とも 1 種の酸化物で必ずし La_2O_3 を含む酸化物の原料粉末を原料
 粉末に添加する。

γ を含む希土類元素および/または Bi の添加は、このように
 各々の酸化物粉末として添加することができるが、後の仮焼の工程
 で酸化物となる化合物 (例えば炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、塩化物
 など) の粉末や溶液を添加することもできる。また、 Sr 、 Ba 、
 Pb 、 Ca 、 γ を含む希土類元素、 Bi 、および Fe からなる群か
 ら選択された少なくとも 2 種の元素から構成された化合物を添加し
 てもよい。

上記粉末に対して、必要に応じてホウ素化合物 (B_2O_3 や H_3B
 O_3 等) を添加してもよい。また、上記原料粉末の一部に Sr 、 B
 a 、 Pb 、 Ca 、 γ 、希土類元素、 Bi 、および Fe からなる群か
 ら選択された少なくとも 1 種の元素の硫酸塩を用いてもよい。これ
 らの添加物を用いることにより、仮焼時の M 型 γ - Fe_2O_3 相の
 ト構造 γ - Fe_2O_3 相への反応性の向上や粒成長の抑制等により磁気
 特性が向上する。この効果は、これまで M 型 γ - Fe_2O_3 相の
 構造 γ - Fe_2O_3 相単相が得られず、良好な磁気特性が得られないと考

えられていた前記式 1 における $n > 6$ の範囲において顕著である。

上記粉末に対して、必要に応じて $BaCl_2$ 等を含む他の化合物を 3 重量%程度添加してもよい。

5 上記の原料粉末の他に、必要に応じて他の化合物、例えば Si、Ca、Pb、Al、Ga、Cr、Sn、In、Co、Ni、Ti、Mn、Cu、Ge、V、Nb、Zr、Li、Mo、Bi、希土類元素（Y を含む）等を含む化合物を 3 重量%以下程度添加してもよい。また、微量であれば不可避成分等の不純物を含有していてもよい。

10 なお、本願明細書において、原料混合粉末を用意する工程とは、上記のような原料混合粉末を最初から作製する場合のみならず、第三者によって作製された原料混合粉末を購入して用いる場合や第三者によって作製された粉末を混合する場合をも広く含むものとする。

15 混合された原料粉末は、次に、バッチ炉、連続炉、ロータリーキルン等を用いて 1100°C 以上 1450°C 以下の温度に加熱され、固相反応によって M 型マグネトプランバイト構造フェライト化合物を形成する。本願明細書では、このプロセスを「仮焼」と呼び、得られた化合物を「仮焼体」と呼ぶ。仮焼時間は、1 秒以上 10 時間以下程度行えばよく、好ましくは 0.5 時間以上 3 時間以下行えばよい。仮焼工程では、温度の上昇とともに固相反応によりフェライト相が形成され、約 1100°C で完了するが、この温度以下では、未反応のヘマタイトが残存しているため、磁石特性が悪化する。
20 1100°C を超えると本発明の効果が発生するが、仮焼温度が 1100°C 以上 1150°C 以下では本発明の効果が小さく、これより温度が上昇するとともに効果が大きくなる。また、仮焼温度が 1350°C を超えると、結晶粒が成長しすぎ、粉碎工程において粉碎に多大な時間を要することになるなど不都合が生じるおそれがある。以

上のことから、仮焼温度は 1150°C 以上 1350°C 以下という温度範囲に設定することが好ましい。

本発明に係わるM型マグネトロンプライト構造フェライト仮焼体は、原料成分の溶解した混合溶液を加熱雰囲気中に噴霧し、それによって仮焼を行う噴霧熱分解法によって作製することもできる。

の場合、上記混合溶液は、Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の塩化物と、Yを含む希土類元素の塩化物およびB！の塩化物から選択された少なくとも1種の元素の塩化物で必ずしaの塩化物を含むものと、Feの塩化物とを溶解することによって作製される。

以下、噴霧熱分解法によってフェライト仮焼体の粉末を作製する方法の一例を説明する。

まず、塩化ストロンチウム、および塩化第一鉄溶液を、SrとFeの元素比がモル比で、 $(1-0.05) : 10.0$ から $(1-0.3) : 13.0$ の範囲となるように混合する。このとき、Laの塩化物溶液を上記混合溶液に添加し、噴霧溶液を作製する。

噴霧溶液は、以下に示す各原料元素群のそれぞれについて、塩化物溶液を作製し、それらを混合することによって作製することができる。

1. Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、または酸化物。

2. Yを含む希土類元素およびB！からなる群の中から選択された少なくとも1種の元素で必ずしaを含む元素Rの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、または酸化物。

噴霧溶液は、上述のように、各原料元素の塩化物溶液を混合する

ことによって作製してもよいが、塩化第一鉄溶液に対して、上記の原料化合物を直接に溶解して作製することも効率的である。

塩化第一鉄溶液としては、製鉄所の圧延工程において鋼板等の酸洗を行う際に生じる廃酸を用いることも可能である。

5 噴霧溶液には、必要に応じてホウ素化合物 (B_2O_3 や H_3BO_3 等) を含む他の化合物を 0.3 重量% 程度や他の化合物、例えば Si、Ca、Pb、Al、Ga、Cr、Sn、In、Co、Ni、Ti、Mn、Cu、Ge、V、Nb、Zr、Li、Mo、Bi、希土類元素 (Y を含む) 等を含む化合物を 3 重量% 以下程度添加しても
10 よい。また、微量であれば不可避成分等の不純物を含有していてもよい。

作製した噴霧溶液を、焙焼炉等を用いた $800^{\circ}C$ 以上 $1400^{\circ}C$ 以下の加熱雰囲気中に噴霧することによって、乾燥、および仮焼を同時に行い、M 型マグネトプランバイト構造フェライト仮焼体を形成する。加熱雰囲気の温度が低すぎると未反応のヘマタイトなどが
15 残存し、逆に高すぎるとマグネタイトが生成したり、形成されたフェライト仮焼体の組成ずれが起こりやすくなる。加熱雰囲気の温度は $900^{\circ}C$ 以上 $1300^{\circ}C$ 以下の範囲が好ましく、さらに好ましくは $1000^{\circ}C$ 以上 $1200^{\circ}C$ 以下である。

20 上記粉溶液の仮焼は、製鉄所内の塩酸回収装置を用いて行えば、効率的に噴霧熱分解による仮焼体を作製することができる。

これらの仮焼工程によって得られた仮焼体は、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (A は Sr、Ba、Pb、および Ca からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素、R は Y を含む希土類元素および Bi からなる群から選択された少なくとも 1 種の元素で必ず La を含むもの) で表され、実質的に M 型マグネトプ
25

ラニバイト構造を有するフェライトである。

ここで、この仮焼体に添加するW型マグネソナイト構造を有するフェライトの製造方法について説明する。まず、 SrCO_3 、 BaCO_3 、 PbO 、または CaCO_3 の粉末と、 Co 、 Ni 、 Mn 、および Zn からなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物粉末と Fe_2O_3 の粉末とをほぼ1:2:8のモル比で混合する。

上記元素Mの添加は、このように各々の酸化物粉末として添加することができるが、後の仮焼の工程で酸化物となる化合物（例えば炭酸塩、水酸化物、硝酸塩、塩化物など）の粉末や溶液を添加することもできる。また、 Sr 、 Ba 、 Pb 、 Ca 、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Zn 、および Fe からなる群から選択された少なくとも2種の元素から構成された化合物を添加してもよい。

上記元素Mの酸化物は、その一部または全部を元素Mの水酸化物で置き換えてもよい。これらの水酸化物には元素Mの水和酸化物や酸化水酸化物と考えられるものもある。例えば元素Mが Co の場合、元素Mの水酸化物として $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、および/または $\text{Co}(\text{OH})_3$ 等の水酸化コバルトを用いることができる。なお、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ は Co の水和酸化物と考えられているものである。特に水酸化コバルトを用いた場合は磁気特性の向上効果が得られる。この効果は、これまでM型マグネソナイト構造フェライト单相が得られず、良好な磁気特性が得られないと考えられていた前記式1における $n > 6$ の範囲において顕著である。

上記粉末に対して、必要に応じてホウ素化合物（ B_2O_3 や H_3BO_3 等）を含む他の化合物を1重量%程度、 BaCO_3 等を含む他の化合物を3重量%程度添加してもよい。

上記の原料粉末の他に、必要に応じて他の化合物、例えばSi、Ca、Pb、Al、Ga、Cr、Sn、In、Co、Ni、Ti、Mn、Cu、Ge、V、Nb、Zr、Li、Mo、Bi、希土類元素（Yを含む）等を含む化合物を3重量%以下程度添加してもよい。

5 また、微量であれば不可避成分等の不純物を含有していてもよい。

混合された原料粉末を、バッチ炉、連続炉、ロータリーキルン等を用いて1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼することでW型マグネトプランバイト構造を有するフェライト仮焼体を得ることができる。

10 上記M型マグネトプランバイト構造を有するフェライト仮焼体に、W型マグネトプランバイト構造を有するフェライト仮焼体を添加して、粉碎、および／または解砕する粉碎工程によって本実施形態のフェライト磁石粉末を得ることができる。その平均粒度は、好ましくは2.0μm以下、より好ましくは0.2μm以上1μm以下の範囲内にある。平均粒度のさらに好ましい範囲は、0.4μm以上0.9μm以下である。なお、これらの平均粒度は空気透過法によって測定したものである。

15 ここで、より均一なフェライト磁石粉末を得るため、得られたフェライト磁石粉末を再度仮焼し、粉碎、および／または解砕してもよい。

20 この2回目の仮焼の仮焼温度は、第1段仮焼ですでに各フェライトの構造が生成されていることから、第1段仮焼に比べて低温でもよく、900℃以上1450℃以下の温度範囲で行うが、結晶粒の成長を抑えるためにも、900℃以上1200℃以下の温度範囲であることが望ましい。また、仮焼時間は、1秒以上10時間以下程度行えばよく、好ましくは0.5時間以上3時間以下行えばよい。

なお、上記フエライト磁石粉末に対して熱処理を施し、フレキシビリティのあるゴムや硬質軽量のプラスチックなどの各種パイソダと混ぜ固めて、ボンド磁石を作製することもできる。この場合、本発明の磁石粉末をパイソダと混練した後、成形加工を行う。混練時には、公知の各種分散剤、および界面活性剤を、固形分比率で0.2重量%以上2.0重量%以下添加することが好ましい。成形加工は、射出成形、押し出し成形、ロール成形等の方法によって磁場中または無磁場中で実行される。

上記熱処理は、仮焼体の粉碎工程時に仮焼体粒子に導入された結晶歪を除去するために行われる。700℃以上の熱処理により、仮焼体粒子中の結晶歪は緩和されて保磁力が回復する。しかし、1100℃以上の熱処理では、粉末の粒成長が起こり始めるために保磁力が低下する。一方、磁化は1000℃までは保磁力とともに上昇するが、この温度以上では配向度が低下し、磁化が減少する。この理由としては、粉末粒子同士の融着が起こることが考えられる。以上のことから、上記熱処理は、700℃以上1100℃以下の温度範囲で1秒以上3時間以下行うことが好ましい。熱処理温度のより好ましい範囲は、900℃以上1000℃以下である。

なお、上記フエライト磁石粉末に対して熱処理を施した後、公知の各種パイソダと混練して塗布することによって、塗布型の磁気記録媒体を作製することができる。

次に、本発明のフエライト磁石の製造方法を説明する。

まず、前述の方法によって、M型マグネトロソバイト構造を有するフエライト仮焼体と、W型マグネトロソバイト構造を有するフエライト仮焼体を製造する。次に、M型マグネトロソバイト構造を有するフエライト仮焼体に、W型マグネトロソバイト構造を

有するフェライト仮焼体を添加して、振動ミル、ボールミルおよび／またはアトライターを用いた微粉碎工程によって、仮焼体を微粒子に粉碎する。微粒子の平均粒度は $0.4\mu\text{m}$ 以上 $0.9\mu\text{m}$ 以下（空気透過法）にすることが好ましい。微粉碎工程は、乾式粉碎（ $1\mu\text{m}$ を超える粗粉碎）と湿式粉碎（ $1\mu\text{m}$ 以下の微粉碎）とを組み合わせる行うことが好ましい。

ここで、より均一なフェライト磁石粉末を得るため、得られたフェライト磁石粉末を再び仮焼し、粉碎、および／または解砕してもよい。

微粉碎工程時に、磁気特性の改善の目的で、仮焼体に CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、および Al_2O_3 （ CaO ： 0.3 重量%以上 1.5 重量%以下、 SiO_2 ： 0.2 重量%以上 1.0 重量%以下、 Cr_2O_3 ： 0 重量%以上 5.0 重量%以下、 Al_2O_3 ： 0 重量%以上 5.0 重量%以下）などを添加してもよい。

湿式粉碎に際しては、水などの水系溶媒や種々の非水系溶媒を用いることができる。湿式粉碎に際して、溶媒と仮焼体粉末とが混合したスラリーが生成される。スラリーには公知の各種分散剤、および界面活性剤を固形分比率で 0.2 重量%以上 2.0 重量%以下添加することが好ましい。この微粉碎工程時に、 Bi_2O_3 等を含む他の化合物を 1 重量%以下程度添加してもよい。

その後、湿式成形の場合は、スラリー中の溶媒を除去しながら、磁場中または無磁場中でプレス成形する。乾式成形の場合は、スラリーを乾燥し、解砕処理等を行った後に、磁場中または無磁場中でプレス成形する。プレス成形の後、脱脂工程、焼結工程、加工工程、洗浄工程、検査工程などの公知の製造プロセスを経て、最終的にフェライト磁石の製品が完成する。焼結工程は、空気中で例えば 11

00℃以上1250℃以下の温度で0.5時間以上2時間以下の間行えばよい。焼結工程で得られる焼結磁石の平均粒度は、例えば0.5μm以上2.0μm以下である。

本発明の回転機は、上記の方法によって製造されたフェライト磁石を備えている点に特徴を有しており、その具体的構造自体は公知の回転機と同様のものであってよい。

また、本発明の磁気記録媒体に用いられる薄膜磁性層の形成には、スパッタ法を用いることが好ましい。スパッタのためのターゲットには上記フェライト磁石を用いてもよい。また、各元素の酸化物に対してターゲットとして用いてもよい。スパッタ法で形成した薄膜に対し熱処理を施すことによって、本発明のフェライトの薄膜磁性層を作製することができる。

また、本発明のフェライト磁石の製造方法の特徴として、まず

$(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、B

a、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の

元素、RはYを含む希土類元素およびBiからなる群から選択され

た少なくとも1種の元素で必ずしaを含むもの)で表され、M型マ

グネトゾロンバイト構造を有するフェライトを主相とする磁性体を

作製してから、微粉砕時にW型マグネトゾロンバイト構造を有する

フェライト仮焼体を添加するため、母体であるM型マグネトゾロ

バイト構造を有するフェライトが一定の組成の材料であっても、微

粉砕時の添加物の添加量を適宜変えることにより、簡便に、広範囲

の磁気特性を持つフェライト磁石を製造し分けることができ、多様

な磁気特性を持つフェライト磁石を製造する製造工程にとって、大

変有利である。

(実施例1)

まず、 $(1-x) \text{SrO} \cdot (x/2) \text{La}_2\text{O}_3 \cdot n \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成において、 $x=0.2$ 、 $n=5.8$ となるように SrCO_3 粉末、 La_2O_3 粉末、および Fe_2O_3 粉末の各種原料粉末を配合する。得られた原料粉末を湿式ボールミルで4時間粉碎し、乾燥して整粒した。その後、大気中において 1300°C で3時間仮焼し、それによって仮焼体磁石粉末を作製した。

これらの仮焼体磁石粉末に対し、X線回折で分析したところ、M型フェライト単相が生成されており、オルソフェライト相やヘマタイト相の存在は確認されなかった。

一方、 $\text{SrO} \cdot 2 \text{CoO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Co-W)、 $\text{SrO} \cdot 2 \text{NiO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Ni-W)、 $\text{SrO} \cdot 2 \text{MnO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Mn-W) または $\text{SrO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 8 \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Zn-W) の組成になるように、 SrCO_3 粉末、 Fe_2O_3 粉末および、CoO粉末、NiO粉末、 Mn_3O_4 粉末およびZnO粉末の各種原料粉末を配合した。得られた原料粉末を湿式ボールミルで4時間粉碎し、乾燥して整粒した。その後、大気中において 1300°C で3時間仮焼し、それによってW型フェライト仮焼体磁石粉末を作製した。

これらのW型フェライト仮焼体粉末に対し、X線回折で分析したところ、W型フェライト単相であった。

次に、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記M型フェライト仮焼体磁石粉末1モルに対するW型フェライト仮焼体粉末中の元素M換算添加量 y が $y=0.1$ ($y/x=0.5$) となるように、Co-W仮焼体磁石粉末を7.3重量% (サンプル1)、Ni-W仮焼体磁石粉末7.3重量% (サンプル2)、Mn-W仮焼体磁石粉末7.3重量% (サンプル3)、Zn-W仮焼体磁石粉末7.

- 4重量% (サンプル4)、C₆₀-W仮焼体磁石粉末3.7重量%とN₁-W仮焼体磁石粉末3.7重量% (サンプル5)、C₆₀-W仮焼体磁石粉末3.7重量%とM_n-W仮焼体磁石粉末3.7重量% (サンプル6) およびC₆₀-W仮焼体磁石粉末3.7重量%とZ_n-W仮焼体磁石粉末3.7重量% (サンプル7) を添加した。これらに加えてCaCO₃粉末を0.7重量%、SiO₂粉末を0.4重量%添加し、水を溶媒とした湿式ボールミルで、空気透過法による平均粒度が0.55 μ m程度になるまで微粉砕した。その後、微粉砕スラリー中の溶媒を除去しながら磁場でプレス成形した。成形体を大気中、1200℃で30分間焼結し、焼結磁石を作製した。
- 10 成形体を大気中、1200℃で30分間焼結し、焼結磁石を作製した。これらに加えてCaCO₃粉末を0.7重量%、SiO₂粉末を0.4重量%添加し、水を溶媒とした湿式ボールミルで、空気透過法による平均粒度が0.55 μ m程度になるまで微粉砕した。その後、微粉砕スラリー中の溶媒を除去しながら磁場でプレス成形した。成形体を大気中、1200℃で30分間焼結し、焼結磁石を作製した。
- 15 成形した。成形体を大気中、1200℃で30分間焼結し、焼結磁石を作製した。
- 20 また、比較例として、W型フエライト仮焼体粉末を添加しない試料 (比較例1) も作製した。これらに加えてCaCO₃粉末を0.7重量%、SiO₂粉末を0.4重量%添加し、水を溶媒とした湿式ボールミルで、空気透過法による平均粒度が0.55 μ m程度になるまで微粉砕した。その後、微粉砕スラリー中の溶媒を除去しながら磁場でプレス成形した。成形体を大気中、1200℃で30分間焼結し、焼結磁石を作製した。また、比較例として、SrO・nFe₂O₃の組成において、n=5.8となるように、上記と同様の方法で焼結磁石を作製した (比較例2)。
- 25 得られた焼結磁石について、その飽和磁化 (J_s)、在留磁束密

度 (B_r)、保磁力 (H_{oJ}) を測定した。その測定結果を表 1 に示す。表 1 から明らかなように、比較例 1、および 2 に比べて、本発明のサンプル 1～7 はそれぞれ磁気特性が向上している。

5 表 1

サンプル	J_s (T)	B_r (T)	H_{oJ} (kA/m)
1	0.454	0.439	301
2	0.447	0.433	287
3	0.444	0.432	293
4	0.473	0.461	218
5	0.444	0.432	289
6	0.444	0.432	296
7	0.460	0.447	231
比較例 1	0.451	0.437	251
比較例 2	0.431	0.418	245

(実施例 2)

まず、実施例 1 と同様に、 $(1-x)SrO \cdot (x/2)L$
 $a_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ の組成において、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $n=5$ 、
 10 8 となるような M 型仮焼体磁石粉末を作製した。

また、実施例 1 と同様に、Co-W 仮焼体磁石粉末を作製した。

次に、上記 M 型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記 M 型フェライト仮焼体磁石粉末 1 モルに対する Co-W 仮焼体粉末中の Co

換算添加量 y 、 $0 \leq y \leq 0.25$ ($y/x = 0.5$) となるように、 Co-W 仮焼体粉末を添加し、その後は実施例 1 と同様にして焼結体を作製した。

得られた焼結磁石について、その B_r および H_c を測定した。その測定結果を図 1 に示す。図 1 から明らかなように、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ の範囲で B_r および H_c が向上していることがわかる。

上記方法と同様にして、 Ni-W 仮焼体磁石粉末、 Mn-W 仮焼体磁石粉末および Zn-W 仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ の範囲で、 Ni-W 仮焼体磁石粉末および Mn-W 仮焼体磁石粉末では、 B_r および H_c が、 Zn-W 仮焼体磁石粉末では B_r が向上した。

(実施例 3)

まず、実施例 1 と同様にして、 $(1-x) \text{SrO} \cdot (x/2) \text{La}_2\text{O}_3 \cdot n \text{Fe}_2\text{O}_3$ の組成において、 $x = 0.2$ 、 $n = 5.8$ となるような M 型フェライト仮焼体磁石粉末を作製した。

また、実施例 1 と同様にして、 Co-W 仮焼体磁石粉末を作製した。

次に、上記 M 型フェライト仮焼体磁石粉末に対し、上記 M 型フェライト仮焼体磁石粉末 1 モルに対する Co-W 仮焼体粉末中の Co 換算添加量 y が、 $0 \leq y \leq 0.22$ ($0 \leq y' / x \leq 1.1$) となるように、 Co-W 仮焼体粉末を添加し、その後は実施例 1 と同様にして焼結体を作製した。

得られた焼結磁石について、その B_r および H_c を測定した。その測定結果を図 2 に示す。図 2 から明らかなように、 $0.2 \leq y' / x \leq 0.8$ の範囲で H_c が、 $0.2 \leq y' / x \leq 1.0$ の範囲で B_r が向上していることがわかる。

上記方法と同様にして、Ni-W仮焼体磁石粉末、Mn-W仮焼体磁石粉末およびZn-W仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、同じ y' / x の範囲で、Ni-W仮焼体磁石粉末およびMn-W仮焼体磁石粉末添加ではCo-W仮焼体粉末と同様の結果が、Zn-W仮焼体磁石粉末添加では B_r の向上が確認された。

(実施例4)

$(1-x) SrO \cdot (x/2) La_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ の組成において、 $x=0.2, 4.6 \leq n \leq 7.0$ となるように配合した以外は、実施例1と同様にして仮焼体磁石粉末を作製し、この仮焼体磁石粉末から、実施例1のサンプル1と同様にして焼結体を作製した。

得られた焼結磁石について、その B_r および H_c を測定した。その測定結果を図3に示す。図3から明らかなように、 $5.0 \leq n \leq 6.5$ の範囲で B_r および H_c が向上していることがわかる。

上記方法と同様にして、Ni-W仮焼体磁石粉末、Mn-W仮焼体磁石粉末およびZn-W仮焼体磁石粉末添加についても検討を行ったところ、同じ n の範囲で、Ni-W仮焼体磁石粉末およびMn-W仮焼体磁石粉末添加ではCo-W仮焼体磁石粉末と同様の結果が、Zn-W仮焼体磁石粉末添加では B_r の向上が確認された。

(実施例5)

まず、空気透過法による平均粒度が $1.0 \mu m$ 程度になるまで微粉砕した以外は実施例1のサンプル1と同様にして微粉砕スラリーを作製した。この後、乾燥、解砕を行い、 $500^\circ C \sim 1200^\circ C$ で熱処理を行って、フェライト磁石粉末を作製した。

得られた粉末の B_r 、および H_c を試料振動式磁力計(VSM)で測定した。その結果を図4に示す。図4から、 H_c は110

0℃以下の熱処理で増加し、この温度以上では低下することがわかる。一方、磁化は約1000℃までは保磁力とともに上昇するが、この温度以上では低下することがわかる。

上記のフエライト磁石粉末からモーター用の形状のボンド磁石を作製し、これを従来の材質のボンド磁石に代えてモーター中に組み込み、定格条件で作動させたところ、良好な特性を得た。また、そのトルクを測定したところ、従来の材質のボンド磁石を用いたモーターに比べて上昇していた。

上記のフエライト磁石粉末を、磁気記録媒体に使用したところ、高出力で高いS/Nが得られた。

(実施例6)

CaO、SiO₂、Cr₂O₃、およびAl₂O₃を表2に示すように添加して、微粉砕を行った以外は実施例1のサンプル1と同様にして、焼結体を作製した。得られた焼結磁石のB_r、およびH_{cJ}の測定結果を表2に示す。

CaO	SiO ₂	Cr ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B _r	H _{cJ}
(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(T)	(kA/m)
0.3	0.3	0	0	0.441	290
0.6	0.3	0	0	0.444	285
0.6	0.45	1.0	1.0	0.429	311
0.6	0.45	0	0	0.443	294
0.6	0.45	0.5	0.5	0.436	305

(実施例 7)

C_o原料としてC_oO粉末の代わりにC_o(OH)₃粉末を用いた以外は実施例 4と同様にして焼結体を作製し、得られた焼結磁石についてその B_r 、および H_c を測定した。その測定結果を図 5 に示す。図 5 から明らかなように、C_oO粉末の代わりにC_o(OH)₃粉末を用いた方が優れた特性が得られた。C_o(OH)₃粉末を用いた場合、特に $n > 6$ の範囲で優れた特性が示されている。その他の元素M(Ni、Mn、Zn)についても同様な結果が得られる。

また、以下の各サンプル 15～23 を作製して、得られた焼結磁石についてその B_r 、および H_c を測定した。その測定結果を表 3 に示す。各サンプルの焼結磁石は実施例 1 のサンプル 1 と同様にして作製した。

サンプル 8 : Sr 原料としてSrCO₃の一部にSrSO₄を0.5重量%添加した。

サンプル 9 : Sr 原料としてSrCO₃の一部にSrSO₄を1.0重量%添加した。

サンプル 10 : Sr 原料としてSrCO₃の一部にSrSO₄を2.0重量%添加した。

サンプル 11 : M型フェライト仮焼体磁石粉末を作製するための各種原料粉末を配合する際にH₃BO₃を0.2重量%添加した。

サンプル 12 : M型フェライト仮焼体磁石粉末を作製するための各種原料粉末を配合する際にH₃BO₃を0.5重量%添加した。

サンプル 13 : M型フェライト仮焼体磁石粉末を作製するための各種原料粉末を配合する際にH₃BO₃を1.0重量%添加した。

サンプル 14 : C₀ 原料として C₀ 粉末の代わりに C₀ (O
H)₂ 粉末を用い、かつ S_r 原料として S_r CO₃ の一部に S_r S
O₄ を 1.0 重量% 添加した。

サンプル 15 : C₀ 原料として C₀ 粉末の代わりに C₀ (O
H)₂ 粉末を用い、かつ M 型 フライト 仮焼体 磁石 粉末 を 作 製 する
ための各種原料粉末を配合する際に H₂ BO₃ を 0.5 重量% 添加
した。

サンプル 16 : C₀ 原料として C₀ 粉末の代わりに C₀ (O
H)₂ 粉末を用い、かつ M 型 フライト 仮焼体 磁石 粉末 を 作 製 する
ための各種原料粉末を配合する際に H₂ BO₃ を 0.5 重量% 添加
し、S_r 原料として S_r CO₃ の一部に S_r SO₄ を 1.0 重量%
添加した。

表 3

サンプル	J_s (T)	B_r (T)	H_{cu} (kA/m)
8	0.454	0.439	303
9	0.453	0.438	306
10	0.440	0.432	308
11	0.454	0.439	300
12	0.455	0.441	297
13	0.450	0.437	294
14	0.454	0.439	305
15	0.454	0.439	303
16	0.455	0.439	304

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、Laを必須とする元素RでSrなどの一部を置換した六方晶のM型マグネトプランバイト構造フェライトに対し、
- 5 W型マグネトプランバイト構造フェライトを添加することにより、低い製造コストを達成しながらも、フェライト磁石の磁気特性を向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. 六方晶のM型ワグネルブライト構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、

5 S r、B a、P b、およびC aからなる群から選択された少なくとも1種の元素から構成されるA、
Yを含む希土類元素およびB iからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずし aを含む元素であるR、
F e、
10 を含有し、
A、R、およびF eの各々の構成比率が、

式1 $(1-x) A O \cdot (x/2) R_2 O_3 \cdot n F e_2 O_3$
で表される式1において

$$0.05 \leq x \leq 0.3$$

$$5.0 \leq n \leq 6.5$$

15 である酸化物磁性材料に、
六方晶のW型ワグネルブライト型構造を有するフェライトを主相とする酸化物磁性材料であって、MをC o、N i、M n、およびZ nからなる群から選択された少なくとも1種の元素としたとき、
20 式2 $A O \cdot 2 M O \cdot 8 F e_2 O_3 (A M_2 F e_{16} O_{27})$
で表される酸化物磁性材料を0.6重量%以上20.8重量%以下
添加した酸化物磁性材料。

2. 請求項1に記載の酸化物磁性材料を含むフェライト磁石粉末。
25

3. SrCO_3 、 BaCO_3 、 PbO 、および CaCO_3 なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Yを含む希土類元素およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物で必ずLa₂O₃を含む酸化物の原料粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $(1-x)\text{AO} \cdot (x/2)\text{R}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Fe}_2\text{O}_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素およびBiからなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずLaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq n \leq 6.5$)の組成式で表され、M型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

15 SrCO_3 、 BaCO_3 、 PbO 、および CaCO_3 なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素の酸化物原料粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

20 前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $\text{AO} \cdot 2\text{MO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、W型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

前記M型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体

に前記W型マグネソナイト構造を有するフェライトの仮焼体を0.6重量%以上20.8重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程と

を包含するフェライト仮焼体の製造方法。

5

4. Sr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素の塩化物、Yを含む希土類元素およびB！からなる群から選択された少なくとも1種の元素Rの塩化物で必ずし
aの塩化物を含む塩化物、およびFeの塩化物が溶解した $pH < 6$
の混合溶液を用意する工程と、

10

前記混合溶液を800℃以上1400℃以下の加熱雰囲気中に噴霧することによって仮焼し、それによって、 $(1-x)AO \cdot (x/2)R_2O_3 \cdot nFe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、RはYを含む希土類元素およびB！からなる群から選択された少なくとも1種の元素で、必ずしaを含む元素、 $0.05 \leq x \leq 0.3$ 、 $0 \leq n \leq 6$ 、5)の組成式で表され、M型マグネソナイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

15

SrCO₃、BaCO₃、PbO、およびCaCO₃なる群から選択された少なくとも1種の原料粉末と、Co、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の酸化物原料粉末と、Fe₂O₃の原料粉末とを混合することによって作製された原料混合粉末を用意する工程と、

20

前記原料混合粉末を1100℃以上1450℃以下の温度で仮焼し、それによって、 $AO \cdot 2MO \cdot 8Fe_2O_3$ (AはSr、Ba、Pb、およびCaからなる群から選択された少なくとも1種の元素、

25

MはCo、Ni、Mn、およびZnからなる群から選択された少なくとも1種の元素)の組成式で表され、W型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を形成する工程と、

前記M型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体に
5 前記W型マグネトプランバイト構造を有するフェライトの仮焼体を
0.6重量%以上20.8重量%以下添加することによって作製された仮焼体混合粉末を用意する工程と
を包含するフェライト仮焼体の製造方法。

10 5. 請求項3または4に記載のフェライト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体を粉砕し、空気透過法で測定した平均粒度が0.2 μ m以上2.0 μ m以下の範囲内にあるフェライト粉砕粉末を形成する工程と、

前記フェライト粉砕粉末を900℃以上1450℃以下の温度で
15 再度仮焼する工程とを包含するフェライト仮焼体の製造方法。

6. 前記元素Mの酸化物の一部または全部に置き換えて、元素Mの水酸化物を用いる請求項3から5のいずれかに記載のフェライト仮焼体の製造方法。

20

7. 前記原料混合粉末に、元素Aまたは元素Rの硫酸塩を添加することを特徴とする、請求項3、5、または6のいずれかに記載のフェライト仮焼体の製造方法。

25 8. 前記混合溶液に、元素Aまたは元素Rの硫酸塩を添加することを特徴とする、請求項4から6のいずれかに記載のフェライト

仮焼体の製造方法。

9. 前記原料混合粉末を用意する工程、前記混合溶液を用意する工程、および前記フレイト仮焼体を粉碎する工程のうちの少なくともひとつの工程において、 B_2O_3 および/または H_2BO_3 を添加することを特徴とする請求項3から8のいずれかに記載のフレイト仮焼体の製造方法。

10. 請求項3から9のいずれかに記載のフレイト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体を粉碎し、空気透過法で測定した平均粒度を $0.2\mu m$ 以上 $2.0\mu m$ 以下の範囲内にする磁石粉末の製造方法。

11. 請求項3から9のいずれかに記載のフレイト仮焼体の製造方法によって形成された仮焼体に、 CaO 、 SiO_2 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 、および Al_2O_3 ($CaO:0.3$ 重量%以上 1.5 重量%以下、 $SiO_2:0.2$ 重量%以上 1.0 重量%以下、 $Cr_2O_3:0.2$ 重量%以上 5.0 重量%以下)を添加した仮焼体混合粉末を用意する工程と、前記仮焼体混合粉末を粉碎し、空気透過法で測定した平均粒度を $0.2\mu m$ 以上 $2.0\mu m$ 以下の範囲内のフレイト粉碎粉末を形成する工程と、を包含する磁石粉末の製造方法。

12. 請求項2に記載のフレイト磁石粉末を含む磁気記録媒体。

13. 請求項10または11に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末を含む磁気記録媒体。

14. 請求項2に記載のフェライト磁石粉末を含むボンド磁石。

5

15. 請求項10または11に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末から作製されたボンド磁石。

16. 請求項2に記載のフェライト磁石粉末を含む焼結磁石。

10

17. 請求項10または11に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末から作製された焼結磁石。

15

18. 請求項10または11に記載の磁石粉末の製造方法によって作製された磁石粉末に対して熱処理を施す工程と、

前記熱処理が施された磁石粉末からボンド磁石を作製する工程と、
を包含する磁石の製造方法。

20

19. 前記熱処理を700℃以上1100℃以下の温度で実行する請求項18に記載の磁石の製造方法。

25

20. 請求項2に記載のフェライト磁石粉末から形成された焼結磁石であって、CaO、SiO₂、Cr₂O₃、およびAl₂O₃を含み、それぞれの添加量が、

CaO：0.3重量%以上1.5重量%以下、

SiO₂：0.2重量%以上1.0重量%以下、

Cr_2O_3 : 0重量%以上5.0重量%以下、
 Al_2O_3 : 0重量%以上5.0重量%以下

である焼結磁石。

21. 請求項10または11に記載の磁石粉末の製造方法によ
 って作製された磁石粉末を用意する工程と、
 前記磁石粉末を、濃縮、混練、磁場中成形または無磁場中成形、
 焼結する工程と

を包含する焼結磁石の製造方法。

22. 請求項10または11に記載の磁石粉末の製造方法によ
 って作製された磁石粉末を用意する工程と、
 前記磁石粉末を、濃縮、混練、乾燥、解砕、磁場中成形または無

磁場中成形、焼結する工程と

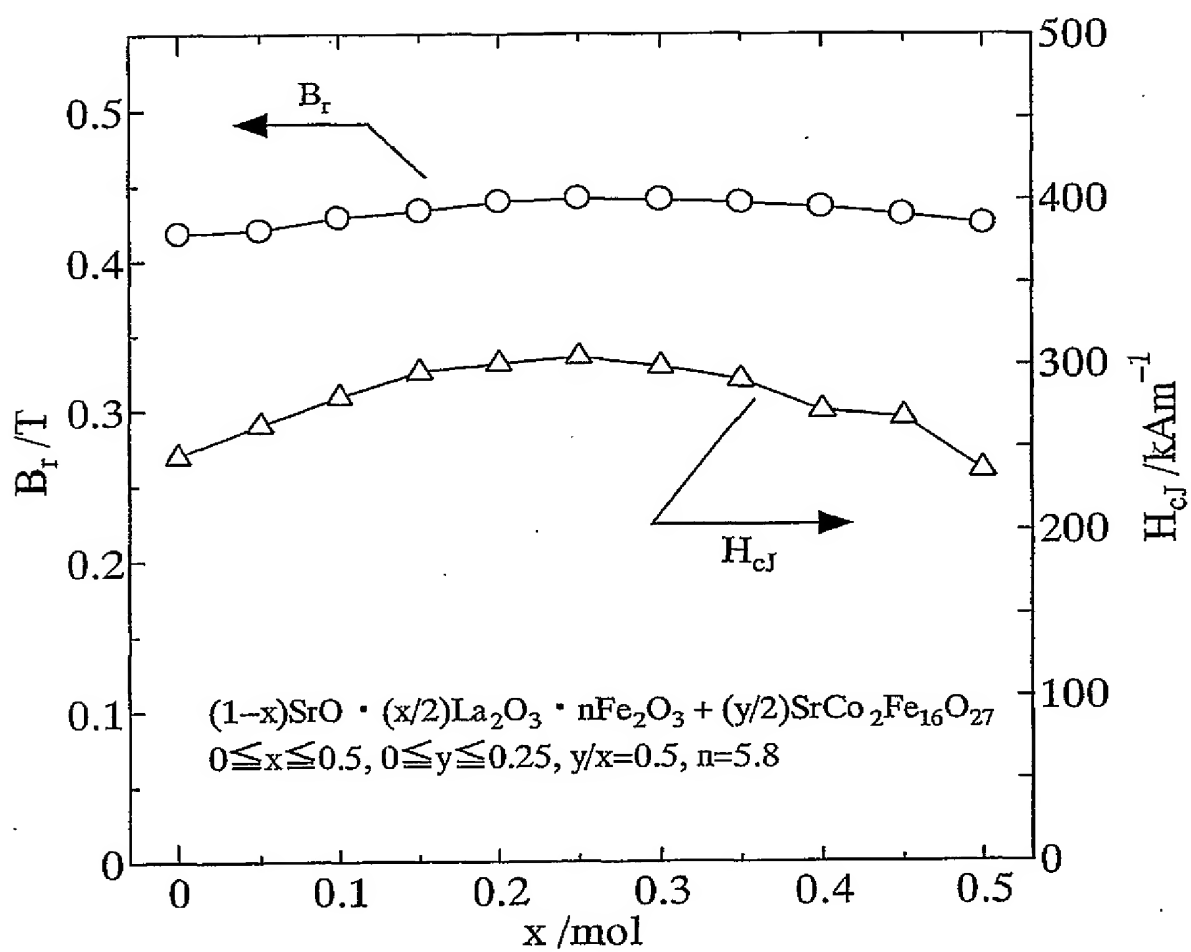
を包含する焼結磁石の製造方法。

23. 粉砕時あるいは混練時に分散剤を固形分比率で0.2重
 量%以上2.0重量%以下添加する請求項21または22に記載の
 焼結磁石の製造方法。

24. 請求項14から17、または20のいずれかに記載の磁
 石を備えた回転機。

25. 請求項1に記載の酸化物磁性材料を含む薄膜磁性層を有
 する磁気記録媒体。

図 1



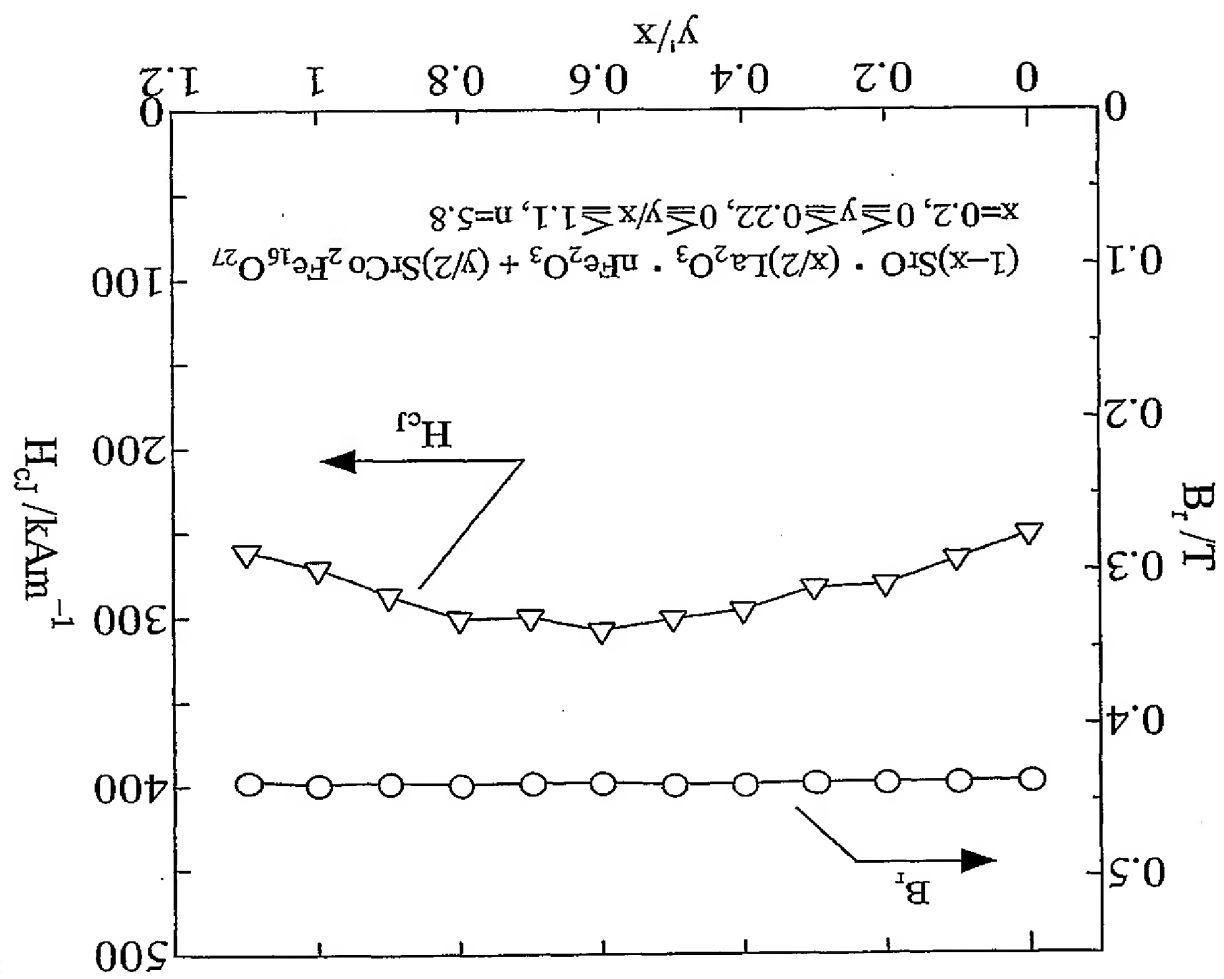


図 2

図 3

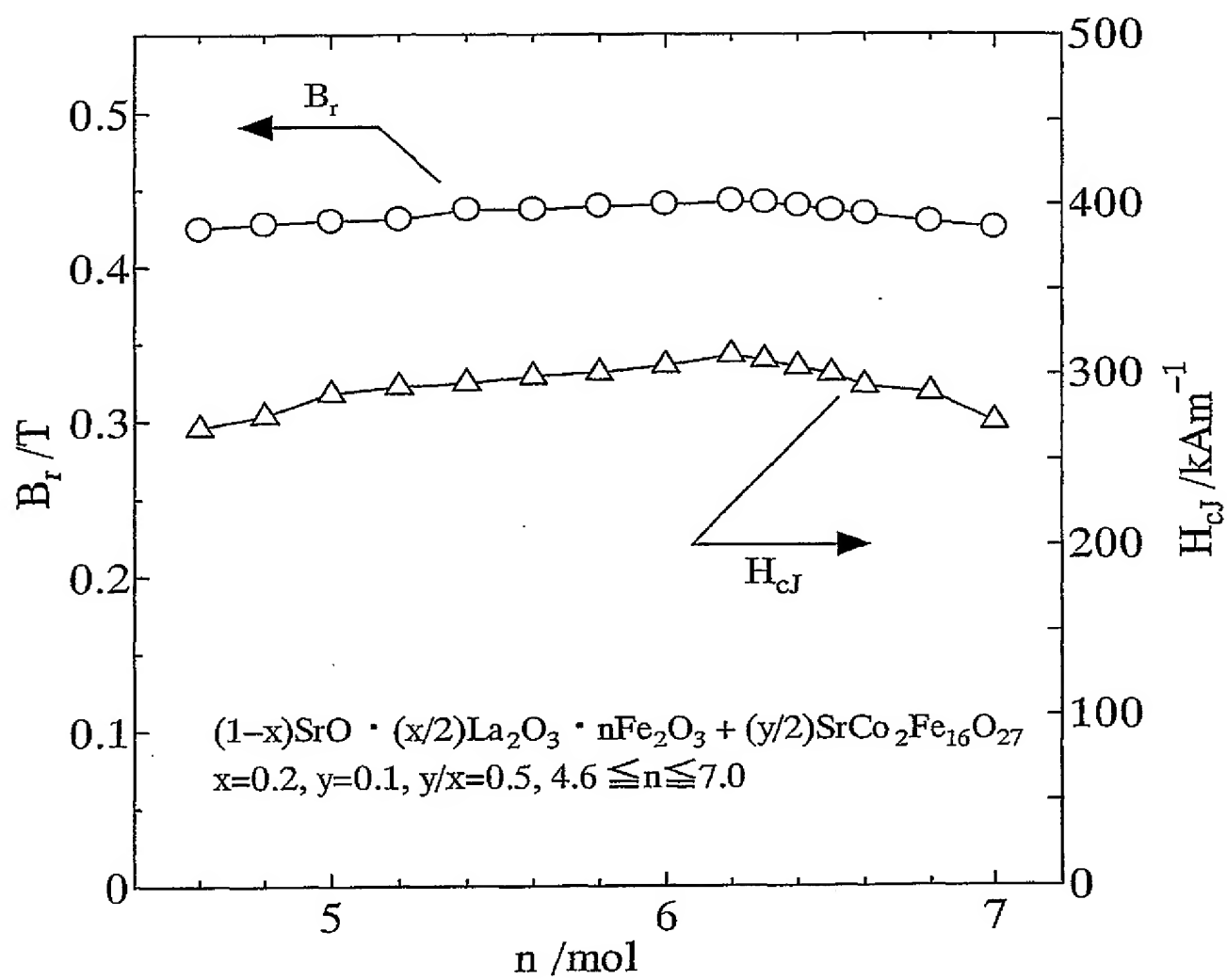


図 4

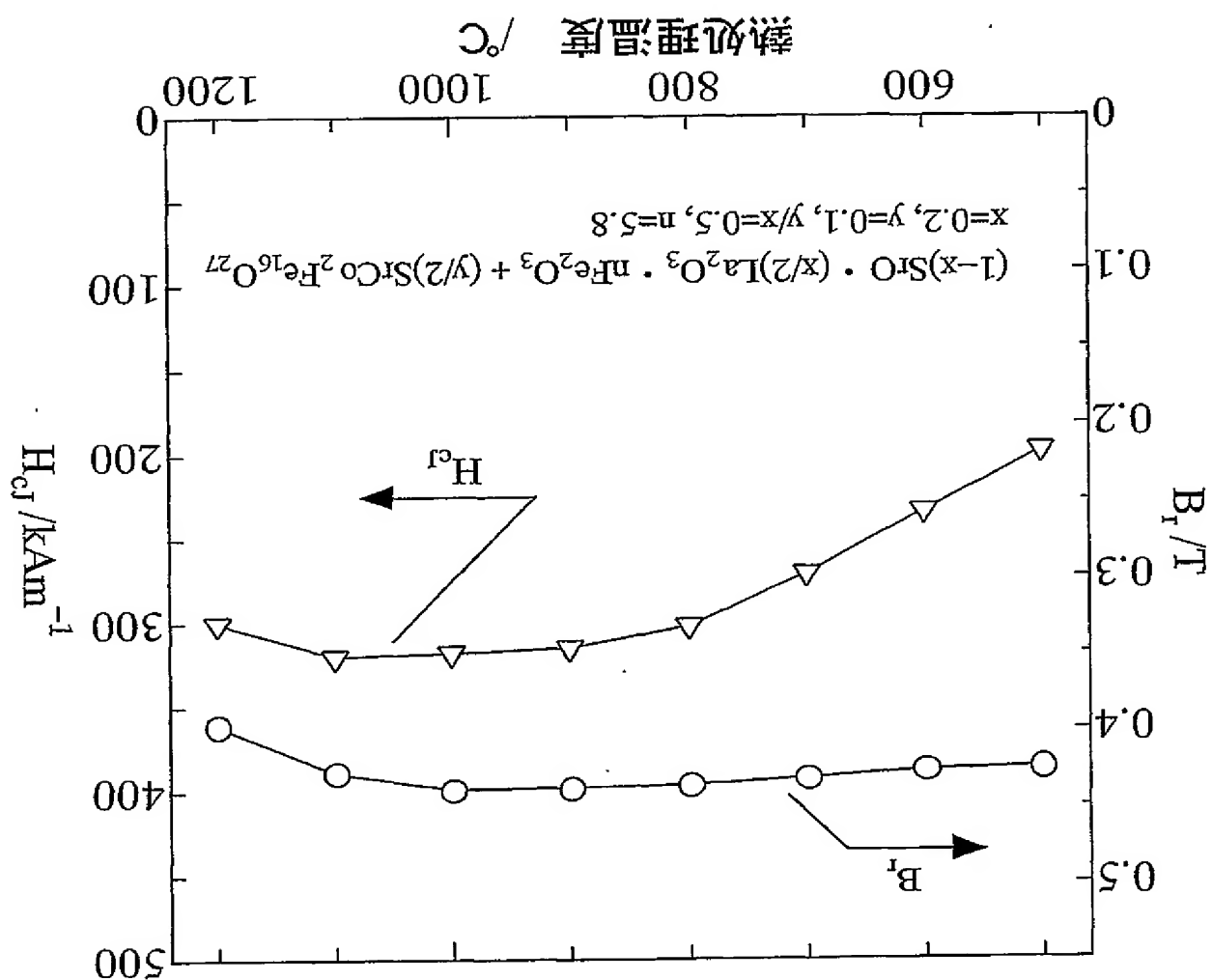
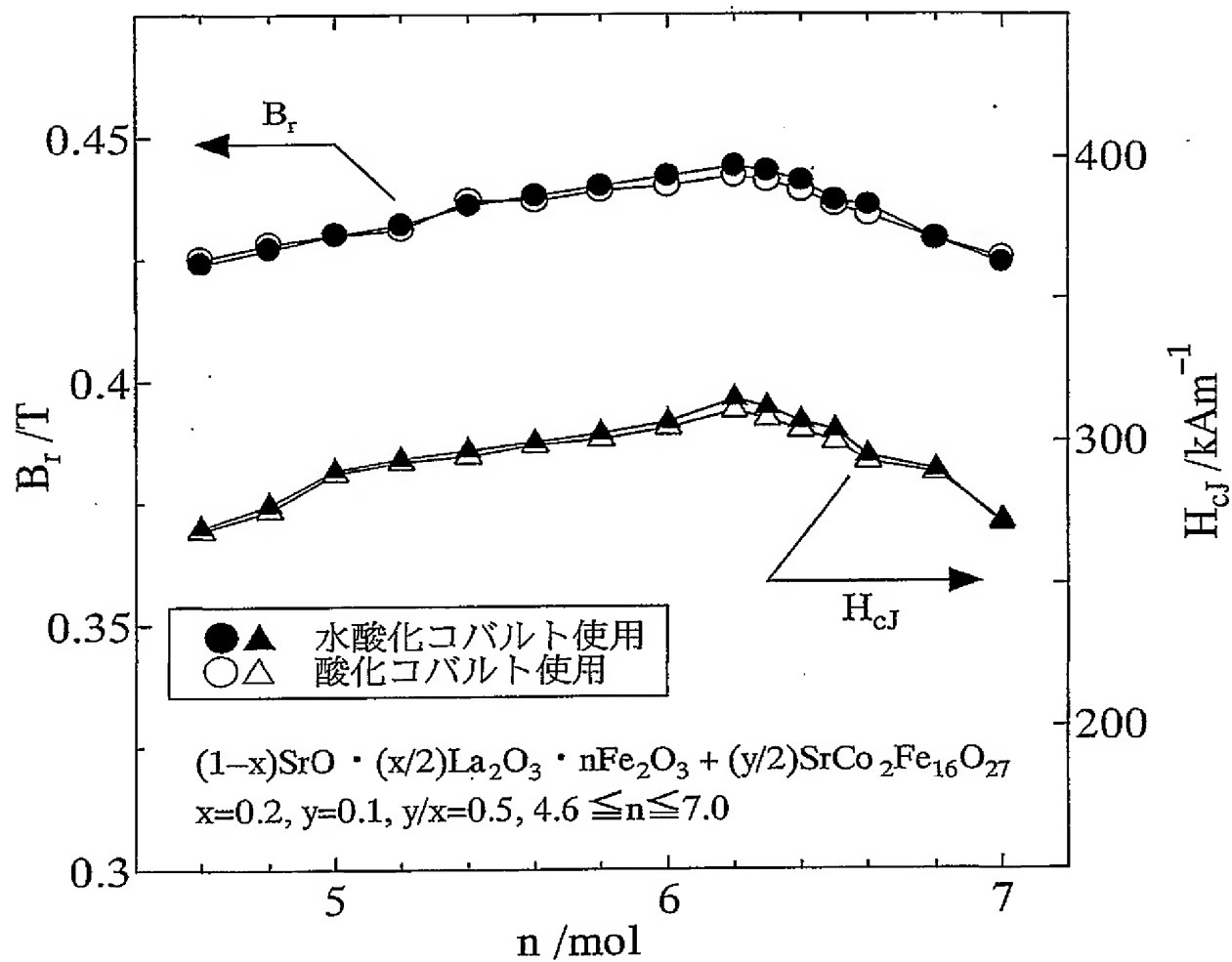


図 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/JP02/00995

International application No.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
Int.Cl. ⁷ H01F1/11, C01G49/00, C04B35/26			
B. FIELD(S) SEARCHED			
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)			
Int.Cl. ⁷ H01F1/11, C01G49/00, C04B35/26			
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched			
Jitsuyo Shinnan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinnan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinnan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinnan Toroku Koho 1996-2002			
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)			
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	
A	JP 2000-323315 A (Minebea Co., Ltd.), 24 December, 2000 (24.11.00), Full text (Family: none)	1-25	
A	JP 6-290924 A (Toshiba Corp.), 18 October, 1994 (18.10.94), Full text & DE 69418071 T & EP 610077 A1 & US 5576114 A1	1-25	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.			
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "T" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Z" document member of the same patent family combination being obvious to a person skilled in the art			
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report	
11 April, 2002 (11.04.02)		23 April, 2002 (23.04.02)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer	
Facsimile No.		Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/11; C01G 49/00, C04B 35/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01F 1/11, C01G 49/00, C04B 35/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-323315 A (ミネベア株式会社) 2000. 11. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-25
A	JP 6-290924 A (株式会社東芝) 1994. 10. 18, 全文 & DE 69418071 T & EP 610077 A1 & US 5576114 A1 & US 5766763 A1	1-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 04. 02

国際調査報告の発送日

23.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 正文

5R

8835

電話番号 03-3581-1101 内線 3565

